

Sensibilisierte Photolyse von $\text{Cr}(\text{CO})_6$

A. VÖGLER

Lehrstuhl für Chemie der Universität Regensburg

(Z. Naturforsch. 25 b, 1069—1070 [1970]; eingegangen am 26. Juni 1970)

Inter-¹ und intramolekulare² Energieübertragungen von angeregten Elektronenzuständen organischer Moleküle auf Metallkomplexe werden erst in jüngster Zeit verwendet, um bei Metallkomplexen die angeregten Zustände aufzuspüren, die zu photochemischen Reaktionen führen.

Bei der direkten Photolyse von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wird Licht in die Banden der spinerlaubten Singulett-Singulett-Übergänge eingestrahlt. Als Folge wird ein CO Ligand mit der Quantenausbeute 1 abgespalten³. Der Mechanismus, der der Lichtabsorption folgt und die CO-Abspaltung auslöst, ist unbekannt. In der vorliegenden Untersuchung wird gezeigt, daß hierbei durch Energieübertragung der niedrigste Triplettzustand des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ besetzt wird, der dann mit einer Quantenausbeute von ca. 1 CO abspaltet.

Weißes Licht von einer Osram HBO-100-Lampe wird durch einen 5 mm Schott-Kantenfilter GG 395 gefiltert. Die Wellenlänge des transmittierten Lichtes reicht nicht aus, um in einer 0,01 M Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Benzol in einer Küvette mit $d=1,35$ cm eine merkbare Photolyse hervorzurufen, da das $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dieser Konzentration erst bei kürzeren Wellen stärker Licht absorbiert (Abb. 1). Fügt man der Lösung Benzophenon (0,1 M) zu (Abb. 1), so absorbiert dieses das Licht. Der erste angeregte Singulettzustand des Benzophenons ist extrem kurzlebig. Durch „intersystem crossing“ wird der niedrigste Triplettzustand ($E_{T_0}=24\,200\text{ cm}^{-1}$) mit der Quantenausbeute 1 besetzt. Dieser hat in sauerstofffreiem Benzol bei Raumtemperatur eine Lebensdauer von $1,9 \cdot 10^{-6}$ sec und wird dann strahlungslos zum Grundzustand mit $k_1=5,27 \cdot 10^{-5}\text{ l sec}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ deaktiviert⁴.

Die Lebensdauer des Benzophenon-Triplettzustandes kann durch Zusammenstöße mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ verkürzt werden, wenn dieses einen geeigneten angeregten Elektronenzustand besitzt, auf den die Energie übertragen wer-

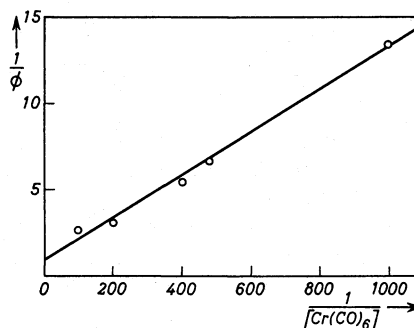


Abb. 1. Absorptionsspektren (Extinktion/Wellenlänge) in Benzol: 1 Lsg 1: 0,01 M $\text{Cr}(\text{CO})_6$; 2 Lsg 2: 0,01 M $\text{Cr}(\text{CO})_6$ + 0,1 M Benzophenon; 3 Lsg 2, 25 sec bestrahlt (Osram HBO-100 mit Filter Schott GG 395) + Pyridin.

den kann. Zwei Voraussetzungen müssen für einen Energieaustauschmechanismus erfüllt sein. Der angeregte Elektronenzustand des Akzeptormoleküls $\text{Cr}(\text{CO})_6$ muß bei kleineren Energien liegen als der des Donors Benzophenon ($T=24\,200\text{ cm}^{-1}$) und da der Gesamtspin des Systems beim Zusammenstoß erhalten bleiben muß, kann die Energie nur auf einen Triplettzustand des Akzeptors übertragen werden. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ besitzt nun neben seinen angeregten Singulettzuständen (deren Anregung aus dem Grundzustand spinerlaubt ist) auch Triplettzustände, von denen der niedrigste bei $22\,700\text{ cm}^{-1}$ schwach ($\epsilon=2,88$) absorbiert ($E_{T_0}<22\,700\text{ cm}^{-1}$)⁵. Damit sind die notwendigen Voraussetzungen für eine Akzeptorwirkung des Chlorhexacarbonyls erfüllt.

Tatsächlich folgt nun auf die Lichtabsorption im Benzophenon in der Lösung von Benzophenon und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in entgastem Benzol eine Gelbfärbung, die eintritt, wenn ein CO Ligand von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ abgespalten wird.

Die sensibilisierte Photolyse wurde bei verschiedenen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Konzentrationen untersucht. Das gebildete $\text{Cr}(\text{CO})_5$ wurde nach der Photolyse schnell mit Pyridin abgefangen, da es sonst mit dem abgespaltenen CO zum $\text{Cr}(\text{CO})_6$ rekombiniert. Im Absorptionsspektrum

¹ A. VÖGLER u. A. W. ADAMSON, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5943 [1968].

² A. W. ADAMSON, A. VÖGLER u. I. LANTZKE, J. phys. Chem. **73**, 4183 [1969].

³ W. STROHMEIER, Angew. Chem. Intern. Ed. **3**, 370 [1964].

⁴ H. L. BÄCKSTRÖM u. K. SANDROS, Acta chem. scand. **14**, 48 [1960].

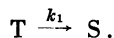
⁵ S. YAMADA, H. YAMAZAKI, H. NISHIKAWA, and R. TSUCHIDA, Bull. chem. Soc. Japan **33**, 481 [1960].

tritt dann ein neues Maximum bei ca. 4000 Å auf, das für $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{py}$ charakteristisch ist (Abb. 1). Die Konzentration des gebildeten $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{py}$ wurde aus seiner Extinktion ($\epsilon = 5600$) bestimmt⁶.

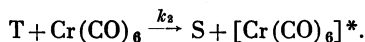
⁶ W. STROHMEIER u. K. GERLACH, Chem. Ber. **94**, 398 [1961].

Die vom Benzophenon absorbierte Lichtmenge ($4,8 \cdot 10^{-6} \text{ E/sec}$) wurde durch interne Actinometrie gemessen. Fügt man statt des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ genügend Benzhydrol (1 M) hinzu, so verschwindet das Benzophenon mit der Quantenausbeute 1 unter Bildung von Benzpinakol⁷.

Die genaue Untersuchung der Kinetik der Reaktion von Triplett-Benzophenon T mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ gibt Aufschluß über die Geschwindigkeit der einzelnen Elementarschritte. Der Triplettzustand T, der sich nach der Lichtabsorption mit der Quantenausbeute 1 bildet, wird mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 strahlungslos zum Grundzustand S desaktiviert



Mit dieser Reaktion konkurriert die bimolekulare Energieübertragung mit der Geschwindigkeitskonstante k_2 :



Das angeregte $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^*$ -Triplett zerfällt schließlich in $\text{Cr}(\text{CO})_5$ und CO mit der Quantenausbeute Θ .

Mit der Annahme $dT/dt = 0$, d. h. Anwendung des Bodenstein-Theorems bzw. Stationaritätsprinzips, erhält man:

$$\frac{1}{\Theta} = 1 + \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{[\text{Cr}(\text{CO})_6]}$$

Die graphische Darstellung von $1/\Theta$ gegen $1/[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (Stern-Volmer-Diagramm) ist in Abb. 2 wiedergegeben.

Die maximale Quantenausbeute bei genügend großer $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Konzentration ergibt sich zu ca. 1 aus dem Schnitt der Geraden mit der Ordinate. Die Steigung der Geraden ist gleich $\frac{k_1}{k_2}$. Da k_1 bekannt ist (s. o.),

⁷ W. M. MOORE, G. S. HAMMOND, and R. P. FOSS, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2789 [1961].

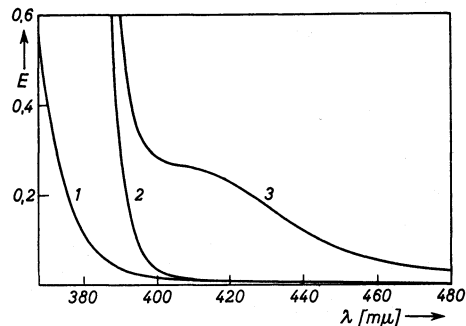


Abb. 2. Stern-Volmer-Diagramm: Änderung der Quantenausbeute des durch Photosensibilisierung gebildeten $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{py}$ in Abhängigkeit von der $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Konzentration.

ergibt sich $k_2 = 4,7 \cdot 10^7$. Damit ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Triplettübertragung kleiner als die durch die Diffusion gegebene Geschwindigkeit ($k \sim 1 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$).

Die große photochemische Aktivität des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Triplets dürfte mit seiner langen Lebensdauer zusammenhängen. Die Abspaltung einer CO-Gruppe ist wahrscheinlich durch die Labilisierung des Komplexes bedingt, die dann eintritt, wenn ein Elektron sich im antibindenden e_g -Orbital aufhält.

Die Quantenausbeute 1 für die sensibilisierte Photolyse deutet darauf hin, daß auch die direkte Photolyse vom $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Triplett aus erfolgt, das vermutlich durch „intersystem crossing“ von angeregten Singulettzuständen aus besetzt wird.

Analoge Verhältnisse liegen beim $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ vor, das sowohl in seiner Elektronenstruktur als auch im photochemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ aufweist^{8,9}.

Herrn Prof. Dr. G. GLIEMANN sei für die Unterstützung dieser Arbeit herzlich gedankt. Herrn Prof. Dr. H. WERNER danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

⁸ A. W. ADAMSON, A. CHIANG, and E. ZINATO, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5467 [1969].

⁹ G. B. PORTER, J. Amer. chem. Soc. **91**, 3980 [1969].